

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-512069

(P2000-512069A)

(43) 公表日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デマンド* (参考)
H 0 1 M 8/04		H 0 1 M 8/04	Y
8/10		8/10	

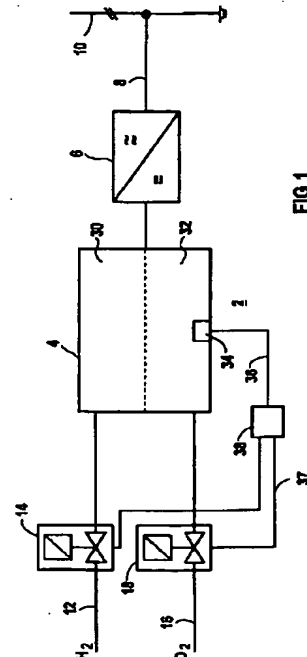
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平10-501041</p> <p>(86) (22) 出願日 平成9年5月28日 (1997.5.28)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 平成10年12月4日 (1998.12.4)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/DE97/01077</p> <p>(87) 国際公開番号 WO97/48143</p> <p>(87) 国際公開日 平成9年12月18日 (1997.12.18)</p> <p>(31) 優先権主張番号 19623076.4</p> <p>(32) 優先日 平成8年6月10日 (1996.6.10)</p> <p>(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)</p> <p>(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), CA, JP, US</p>	<p>(71) 出願人 シーメンス アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 デー—80333 ミュン ヘン ウィッテルスバッハープラッツ 2</p> <p>(72) 発明者 シュトラッサー、カール ドイツ連邦共和国 デー—91058 エルラ ンゲン ライプチガー シュトラーセ 79</p> <p>(72) 発明者 ホルマング、レギーナ ドイツ連邦共和国 デー—91052 エルラ ンゲン シューシュトラーセ 39</p> <p>(72) 発明者 ベッテ、ウィリー ドイツ連邦共和国 デー—91056 エルラ ンゲン パッペルガッセ 7 ツェー</p> <p>(74) 代理人 弁理士 山口 敏</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 高分子電解質膜形燃料電池発電装置の運転方法

(57) 【要約】

水素 H_2 の供給弁 (14) と酸素 O_2 の供給弁 (18) とを有する少なくとも1つの高分子電解質膜形燃料電池モジュール (4) を備えた高分子電解質膜形燃料電池発電装置 (2) の運転方法において、高分子電解質膜形燃料電池モジュール (4) を停止するために、第1ステップで酸素 O_2 の供給弁 (18) が閉止れ、第2ステップで高分子電解質膜形燃料電池モジュール (4) のカソード部 (32) の酸素分圧が所定値に達したとき水素 H_2 の供給弁 (14) が閉止される。このような万策を採ることにより、高分子電解質膜形燃料電池発電装置 (2) の信頼性の高い運転が保証される。



【特許請求の範囲】

1. 水素の供給と酸素の供給とを調整する装置（14，18）を有する少なくとも1つの高分子電解質膜形燃料電池モジュール（4）を備え、供給を停止するために、第1ステップで酸素の供給を停止し、第2ステップで水素の供給を停止する高分子電解質膜形燃料電池発電装置（2）の運転方法。
2. 第2ステップにおいて、高分子電解質膜形燃料電池モジュール（4）のカソード部（32）の酸素分圧が予め定めた値に達したとき、水素の供給が停止されることを特徴とする請求項1記載の方法。
3. 酸素分圧の予め定めた値が約0.5barであることを特徴とする請求項2記載の方法。
4. 酸素（O₂）が圧縮空気の形態で供給されることを特徴とする請求項1乃至3の1つに記載の方法。
5. 酸素分圧が空気静圧によって間接的に測定されることを特徴とする請求項2乃至4の1つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

高分子電解質膜形燃料電池発電装置の運転方法

本発明は、高分子電解質膜形燃料電池発電装置の運転方法に関する。

水の電気分解の際、電流を流すことによって水分子が水素 (H_2) と酸素 (O_2) に分解することはよく知られている。燃料電池においては、この過程が逆向きに起こる。水素 (H_2) と酸素 (O_2) が電気化学的に結合して水を生成する際、高い効率で電流が流れる。純粋な水素 (H_2) を燃料ガスとして導入した場合このことは有害物質や二酸化炭素 (CO_2) の放出もなく起こる。また、例えば天然ガスや石炭ガス等の工業的な燃料ガスを用い、純粋酸素 (O_2) の代わりに空気 (酸素を付加して酸素濃度を高くしたものでもよい) を用いる場合においても、燃料電池は、化石燃料で作動する他のエネルギー発生装置に比べて有害物質や二酸化炭素 (CO_2) の放出が明らかに少ない。燃料電池の原理を工業化するためには、種々の課題の解決、しかも、多種多様な電解質や、 $80^\circ C$ から $1000^\circ C$ に達する運転温度に伴う課題の解決が必要である。

燃料電池は、その運転温度によって、低温燃料電池、中温燃料電池および高温燃料電池に分類され、さらに、その様々な実施形態に合わせて区分される。

プラスチック材料よりなる固体電解質 (すなわち高分子電解質膜; PEM) を用いる燃料電池は、前述の原理的な長所の他に、運転温度が低い ($< 80^\circ C$)、過負荷特性に優れる、電圧低下が少なく寿命が長い、負荷ならびに温度のサイクル特性に優れる、さらに流体状の腐食性電解質の使用が不必要となる等の優れた特性を備えている。さらにこの燃料電池は酸素 (O_2) の代わりに周囲の空気を用いて作動させるのに適している。空気を用いて運転可能な高分子電解質膜形燃料電池は、これらの全ての特性を備えているので、例えば自動車を排ガスの放出なく電氣的に駆動するためのほぼ理想的なエネルギー発生装置である。

高分子電解質膜形燃料電池ブロック (燃料電池ブロックは専門書ではスタックとも呼ばれている) は、通常、平板状に形成されて互いに積層された多数の高分子電解質膜形燃料電池より構成される。高分子電解質膜形燃料電池ブロックはそ

のもののみでは運転できないので、一般的に高分子電解質膜形燃料電池ブロック

と、運転装置と、関連する電子装置モジュールとが高分子電解質膜形燃料電池モジュールにまとめられる。運転装置には、例えば水素 (H_2) や酸素 (O_2) あるいは空気等の作動媒体の供給装置、生成水排出装置、損失熱排出装置、作動媒体加湿装置、ガス汚染物質除去装置が含まれる。

高分子電解質膜形燃料電池のアノードとカソードに作動媒体を供給すると、アノード電位とカソード電位との総和から、負荷電流に依存して特定の特性に従う電池電圧が生じる。起動の際、高分子電解質膜形燃料電池ブロックの全ての電池電圧が所定通り得られるようにするため、アノード及びカソードへ作動媒体を所定の起動段階通りに供給し、それにより起動段階から電気エネルギー発生段階、換言すれば負荷段階へ遅滞なく移行することができる。運転を停止すると、高分子電解質膜形燃料電池ブロックへの作動媒体の供給が停止される。アノードとカソードのガス空間に残存した作動媒体は、高分子電解質膜形燃料電池ブロックの電圧が0Vより高い限り、負荷により取り去られる。

従来技術で知られている高分子電解質膜形燃料電池モジュールの停止方法では、第1ステップで水素の供給弁を閉止し、第2ステップでアノードの水素分圧を勘案して酸素の供給弁を閉止している。この方法を用いれば、高分子電解質膜形燃料電池の内部抵抗が増大するとともに、電解質膜に損傷が生じて能力を喪失し、高分子電解質膜形燃料電池モジュールが早期に機能を停止してしまう。

本発明の課題は、燃料電池のこのような早期の老朽化を可能な限り回避することにある。

本発明は、高分子電解質膜形燃料電池ブロックの電圧が0Vであるということは全電池電圧の総和が0Vであるということを意味しているのにすぎないとの認識より出発している。高分子電解質膜形燃料電池ブロックの個々の高分子電解質膜形燃料電池が作動媒体の流れに関してどのようにして遮断されるかに応じて、またどのような負荷が遮断段階に設定されているかに応じて、運転停止操作中に、さらにはそれに続く休止段階において、全く異なった電池電圧プロファイルを生じることがある。

このような電池電圧プロファイルは、まず第一に、アノードとカソードへの作動

媒体の供給量が運転停止操作中に不均等となることに起因する。作動媒体が引き続いて電解質薄膜を通して拡散することによって、最終的には過剰に供給された作動媒体のみが残存することになる。というのは、アノードもカソードも選択的に動作しないからである。

自由なガス容積は構成上の制約によりアノード側とカソード側とがほぼ同一の大きさとなっている。例えば水素 (H_2) と酸素 (O_2) とを作動媒体として用いる場合、高分子電解質膜形燃料電池における電気化学反応の際水素 (H_2) は酸素 (O_2) の二倍消費される。したがって、水素の供給量が酸素の供給量と同等であったり、あるいは酸素の供給停止前に水素の供給を停止すると、高分子電解質膜形燃料電池ブロック中には酸素 (O_2) が過剰に存在することになる。

高分子電解質膜形燃料電池ブロック中でのこのような残存酸素 (O_2) が、高分子電解質膜形燃料電池の構成部材に、電池電圧の低下ならびにそれに伴う効率の低下を生じる事態を惹き起こさせる。再生不能な酸化被膜が形成されると電池内部抵抗が変化し、それによって電流密度の分布が変化する。その際、電解質膜を損傷させ、高分子電解質膜形燃料電池ブロックの寿命を短くするような腐食が発生することもある。電池内部抵抗が増大してもまた構成部材が腐食しても、電池電圧は低下する。

本発明によれば、水素の供給と酸素の供給とを調整する装置を有する少なくとも1つの高分子電解質膜形燃料電池モジュールを備えた高分子電解質膜形燃料電池発電装置の運転において、作動媒体（この場合には水素 H_2 と酸素 O_2 ）の供給を停止するために、第1ステップで酸素の供給が停止され、第2ステップで水素の供給が停止される。

この方法を用いれば、燃料電池は、長期の使用期間に亘って高分子電解質膜形燃料電池発電装置の信頼性の高い運転を保証する状態に保たれる。供給を停止する際、高分子電解質膜形燃料電池の構成部材の腐食を引き起こす可能性のある高分子電解質膜形燃料電池の電極での電位は回避される。これにより、高分子電解質膜形燃料電池の電池内部抵抗の増大による電圧損失、ならびに高分子電解質膜形燃料電池モジュールの寿命の短縮化が回避される。さらに、電池電圧の充分な安定性が達成される。

第2ステップにおいて、高分子電解質膜形燃料電池モジュールのカソード部の酸素分圧が予め定められた値に達したときに、水素の供給が停止されると好適である。實際上、酸素 O_2 の分圧の予め定められた値は約0.5barであることが実証されている。

特に、酸素(O)が圧縮空気の形態で供給されてもよい。空気を用いた運転の場合、空気圧縮機により周辺から空気を吸入し、高分子電解質膜形燃料電池モジュールに供給すればよい。この場合、第1ステップではこの圧縮機のみが停止される。

別の実施態様では、酸素分圧が空気静圧より間接的に測定される。

本発明を詳しく説明するために、図面に示された実施例を参照する。

図1は高分子電解質膜形燃料電池発電装置の概略図、

図2は高分子電解質膜形燃料電池モジュールの電圧の時間変化を示す特性図である。

高分子電解質膜形燃料電池発電装置2は図1のごとくアノード部30とカソード部32とを有する高分子電解質膜形燃料電池モジュール4を備えている。この高分子電解質膜形燃料電池モジュール4は、例えばK.Strasserの報告書"Brennstoffzellen fuer Elektrotraktion" (VDI-Berichte No. 912, 1992, 125~145)により知られるように、多数の高分子電解質膜形燃料電池より構成されている。高分子電解質膜形燃料電池モジュール4の正規運転により得られた直流は、インバータ6によって交流に変換され、電線8を通して例えば電力供給網10へ供給される。

高分子電解質膜形燃料電池モジュール4のアノード部30には、作動媒体としての水素 H_2 が導入管12を通して供給される。この導入管12には、高分子電解質膜形燃料電池モジュール4への供給を調整するための装置14が直列接続されている。本構成ではこの装置14は水素供給弁14よりなる。他の図示しない構成例では、この装置14は圧縮機より構成される。電気化学反応を生じさせるために、高分子電解質膜形燃料電池モジュール4のカソード部32には、作動媒体としての酸素 O_2 が導入管16を通して供給される。この導入管16には、高分子電解質膜形燃料電池モジュール4への酸素 O_2 の供給を調整するための装置

18が直列接続されている。この構成では装置18は酸素供給弁18よりなる。

高分子電解質膜形燃料電池発電装置2の運転の際、高分子電解質膜形燃料電池モジュール4への作動媒体（この場合には酸素 O_2 と水素 H_2 ）の供給を停止するために、第1ステップで酸素供給弁18が閉じられ、第2ステップで水素供給弁14が閉じられる。酸素供給弁18の閉止後も、水素 H_2 は高分子電解質膜形燃料電池モジュール4のアノード部30へ流れ込む。この方法においては、作動媒体の供給停止操作中、カソード部32にまだ残存していた残余の酸素 O_2 が電気エネルギーを発生するために消費される。この方法により、高分子電解質膜形燃料電池の寿命が明らかに長くなり、また電池電圧の十分な安定性が達成される。

第2ステップにおいて、カソード部32の酸素 O_2 の分圧が予め定められた値に達したとき、水素供給弁14が閉止されることは好適である。實際上、酸素分圧の予め定められた値は約0.5barであることが実証されている。

このとき、酸素分圧を直接測定する必要はない。場合によっては電圧が減少すると閉止されるので、酸素が十分に除去される。特に酸素分圧は空気静圧より間接的に測定すればよい。この空気静圧を測定するために、高分子電解質膜形燃料電池モジュール4のカソード部32に圧力センサ34が備えられている。この圧力センサ34は電線36によって水素供給弁14と接続されている。水素供給弁14を開閉するための制御ユニット38が電線36に接続されている。電線37を通してこの制御ユニット38により酸素供給弁18が開閉される。この方法の実施中、制御ユニット38は圧力センサ34による空気静圧の値を連続的に与えられる。連続的に測定された空気静圧から制御ユニット38において求めた酸素分圧の値が酸素分圧の予め定められた値以下に低下すると、制御ユニット38により水素供給弁14が閉止される。

酸素 O_2 の分圧はまた高分子電解質膜形燃料電池モジュール4の電圧を用いて間接的に測定することもできる。

図2の特性図は、電力30～50kW、電流650Aに設定された試験運転における高分子電解質膜形燃料電池モジュール4の電圧Uの挙動を、運転時間tに対して示したものである。（実用運転に先立つ予備試験運転として行った）この試験では、高分子電解質膜形燃料電池モジュール4を、半時間の正規運転を行う毎に遮

断し、さらに再投入して運転している（間欠運転）。言葉を替えて言えば、作動媒体の供給を中断することにより正規運転を中断させている。このとき、高分子電解質膜形燃料電池モジュール4が遮断される毎に、電圧Uは約15秒以内に0Vへ低下している。

図の曲線は、正規運転状態に調整される始動段階の後、この間欠運転中に各遮断過程の開始時に生じる電圧値を接続することにより得られたものである。実線の曲線20は、72個の燃料電池を備えた高分子電解質膜形燃料電池モジュール4の電圧Uをボルト単位で示している。約52.2Vの電圧Uにおける一点鎖線は参照特性線22として示されている。

運転時間tの0～10時間における実線の曲線20の部分領域には、従来技術で知られた方法を用いた場合の電圧Uの測定値がプロットされている。この場合、第1ステップで水素供給弁14が閉止され、第2ステップで酸素供給弁18が閉止されている。プロットされた電圧Uの測定値は明らかに参照特性線22の下側にある。

10～50時間の区間（すなわちt₀より始まる区間）の運転時間tにおいても、従来技術で知られた方法を用いて運転を継続すれば、破線24に相当する電圧Uの値が生ずる。破線24は10～50時間の間の運転時間tにおいて明らかに減少しており、この減少は約51.3Vからおよそ50Vへの電圧Uの低下に相当している。

実線の曲線20の第2区間（すなわちt₀より始まる区間）は、本発明による方法、すなわち第1ステップで高分子電解質膜形燃料電池モジュール4の酸素供給弁18を閉止し、第2ステップで水素供給弁14を閉止する本発明による方法を用いた場合の電圧Uの測定値に相当している。実線の曲線20のこの第2区間は約53Vの電圧Uではほぼ一定に経過している。また、明らかに参照特性線22の上側にあり、長時間の運転の後、この参照特性線22に漸近的に到達する。

この図より、高分子電解質膜形燃料電池モジュール4の作動媒体の供給を停止するために、本発明による方法を用いれば、従来技術で知られた方法を用いる場合に比べて、高分子電解質膜形燃料電池モジュール4の寿命が著しく長くなることが推定される。作動媒体の供給を停止するための本発明の方法によれば、高分子電解質膜形燃料電池の寿命が明らかに長くなるばかりでなく、ほぼ一定の電圧

Uを示すことからわかるように、高分子電解質膜形燃料電池モジュール4の電圧Uが十分な安定性を有する。

【図1】

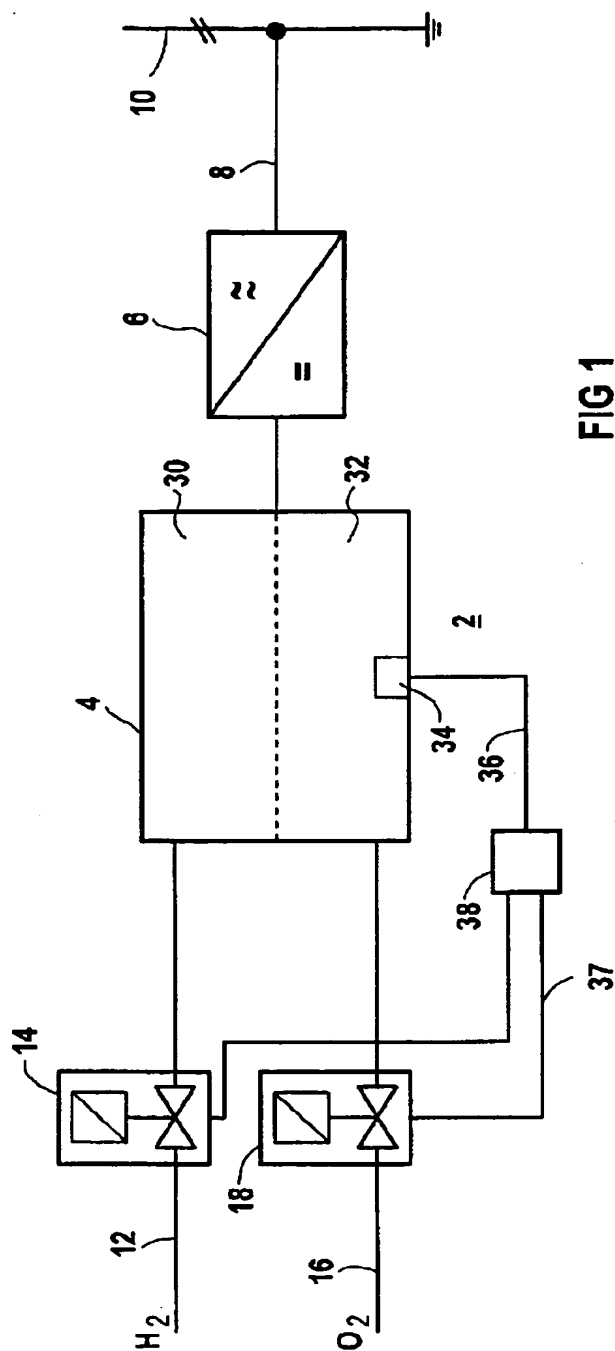


FIG 1

【図2】

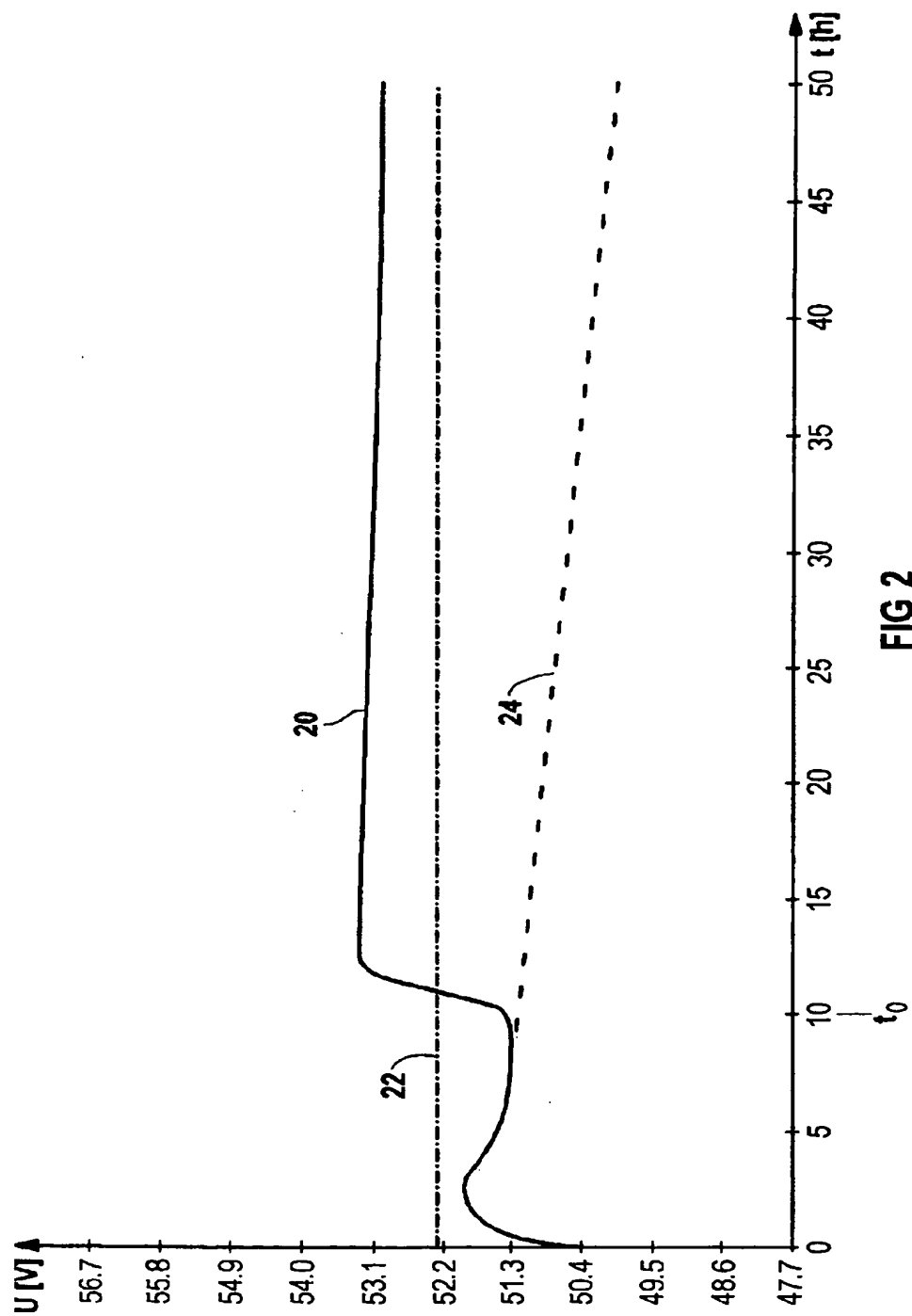


FIG 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/DE 97/01077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01M8/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 003, 28 April 1995 & JP 06 333586 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 2 December 1994, see abstract & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-055311 see abstract	1,2,4
X	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 454 (E-1135), 19 November 1991 & JP 03 194863 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 26 August 1991, see abstract --- ---	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 September 1997		Date of mailing of the international search report 08.10.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 3818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-1016		Authorized officer D'hondt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 97/01077

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 28 36 464 A (SIEMENS AG) 28 February 1980 see page 10, last paragraph see page 11, last paragraph - page 12, line 12	1,4
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 496 (E-843), 9 November 1989 & JP 01 200567 A (HITACHI LTD), 11 August 1989. see abstract	1
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 002, 29 February 1996 & JP 07 272738 A (TOYOTA MOTOR CORP), 20 October 1995, see abstract	1
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 254 (E-1083), 27 June 1991 & JP 03 081970 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 8 April 1991, see abstract	1
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 182 (E-0916), 12 April 1990 & JP 02 033866 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 5 February 1990. see abstract	1
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 001, 31 January 1996 & JP 07 249424 A (TOSHIBA CORP), 26 September 1995, see abstract & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-384954 see abstract	1
A	--- EP 0 149 478 A (ELEKTROCHEMISCHE ENERGIECONVERSIE N.V.) 24 July 1985 see claim 1; example I -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 97/01077

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2836464 A	28-02-80	CA 1131302 A	07-09-82
		FR 2434493 A	21-03-80
		GB 2028568 A,B	05-03-80
		JP 1352470 C	11-12-86
		JP 55028299 A	28-02-80
		JP 61017338 B	07-05-86
		SE 448505 B	23-02-87
		SE 7906790 A	22-02-80
		US 4226919 A	07-10-80
EP 0149478 A	24-07-85	NL 8400128 A	01-08-85
		CA 1241693 A	06-09-88
		JP 60221970 A	06-11-85
		US 4605601 A	12-08-86